

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08L 51/04, 55/02, 25/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/29204</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. November 1995 (02.11.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/01535 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. April 1995 (24.04.95) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 44 14 417.2      25. April 1994 (25.04.94)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LINDENSCHMIDT, Gerhard [DE/DE]; Buchenweg 11, D-69181 Leimen (DE). ZELTNER, Doris [DE/DE]; Viehtriftstrasse 94, D-67354 Römerberg (DE). MORGENSTERN, Herbert [DE/DE]; Lindenweg 1, D-67158 Ellerstadt (DE). BRANDSTETTER, Franz [DE/DE]; Ritterbüschel 45, D-67435 Neustadt (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF MOULDING MATERIALS TO PRODUCE MOULDED ARTICLES WITH GOOD RESISTANCE TO PARTIALLY HALOGENATED CHLOROFLUOROCARBONS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON FORMMASSEN ZUR HERSTELLUNG VON FORMTEILEN MIT GUTER BESTÄNDIGKEIT GEGEN TEILHALOGENIERTE FLUORCHLORKOHLLENWASSERSTOFFE  <b>(57) Abstract</b>  The use is disclosed of moulding materials to produce moulded articles which come into contact with partially halogenated chlorofluorocarbons.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verwendung von Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, die in Kontakt mit teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen kommen.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von Formmassen zur Herstellung von Formteilen mit guter Beständigkeit gegen teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Polymerisate zur Herstellung von Formteilen, die in Kontakt mit  
10 teilhalogenierten FCKW stehen.

Spannungsrißbeständiges Polystyrol und ABS-Polymerisate weisen eine Beständigkeit gegenüber FCKW auf, die für die meisten Anwendungen, bei denen entsprechende Formteile in direkten Kontakt mit  
15 FCKW kommen ausreicht.

Kühlgeräte, wie sie im privaten und gewerblichen Bereich Anwendung finden, weisen in der Regel eine Sandwichstruktur Kunststoff-finnenbehälter/Isolierschicht/Metallgehäuse auf. Die Kunststoff-  
20 finnenbehälter dieser Kühlgeräte werden überwiegend aus spannungsrißbeständigem Polystyrol oder sogenannten ABS-Polymerisaten hergestellt. Unter ABS-Polymerisaten sind dabei ganz allgemein Mischungen aus Styrol/Acrylnitril (SAN)-Polymeren einerseits und Ppropfmischpolymerisaten mit einer Ppropfgrundlage aus Butadien-  
25 Kautschuken, auf die SAN-Polymere aufgepfropft sind, zu verstehen.

Die Herstellung der Kunststofffinnenbehälter erfolgt im allgemeinen durch Extrusion und anschließendes Thermoformen; beide Verfahren sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Der Kunststofffinnenbehälter steht in direktem Kontakt mit der Isolierschicht, die in der Regel aus Polyurethan-Schaum (PUR-Schaum) besteht, welcher unter Verwendung von bestimmten Treib-  
30 mitteln hergestellt wird. Wurden in der Vergangenheit als Treibmittel überwiegend Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) eingesetzt, so finden in jüngerer Zeit zunehmend sogenannte teilhalogenierte FCKW (HFCKW) wie z.B. 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HFCKW-141 b) Verwendung, da diese eine geringere negative Wirkung auf die Ozonschutzschicht aufweisen. Diese neuen Treibmittel  
35 führen aber sowohl bei spannungsrißbeständigem Polystyrol als auch bei ABS-Polymeren zu Spannungsrisen, Anlöseeffekten und sog. Blistern, was ein erhebliches Problem darstellt.

In der JP-A 25227/93 werden thermoplastische Formmassen zur Verwendung als Kühlschränkinnenauskleidung beschrieben, die Ppropf-  
45 polymerisate auf Basis von Acrylatkautschuken enthalten, deren mittlere Teilchengröße mindestens 150 nm beträgt. Diese können

## 2

hinsichtlich der Gewichtsaufnahme bei der Einwirkung von teilhalogenierten FCKW nicht in vollem Umfang zufriedenstellen.

Aufgabe der vorliegende Erfindung war es daher, Produkte aufzu-  
5 zeigen, die zur Herstellung von Formteilen geeignet sind, die in Kontakt mit HFCKW stehen, und die eine bessere Beständigkeit gegen diese HFCKW aufweisen als die bislang für derartige Anwendungen eingesetzten Polymere.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung gemäß Anspruch 1 gelöst.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

15

Erfindungsgemäß verwendbar sind Formmassen, welche in der Komponente A entweder nur ein Polymerisat  $a_{11}$ ) oder eine Mischung zweier Polymerer  $a_{11}$ ) und  $a_{12}$ ) als Pfropfgrundlage enthalten.

20 Im Falle der Verwendung von Mischungen aus Polymeren  $a_{11}$ ) und  $a_{12}$ ) ist das Mischungsverhältnis nicht kritisch, liegt aber im allgemeinen Bereich von 4:1 bis 1:4, insbesondere von 1:2 bis 2:1.

Die Acrylester-Polymerisate  $a_{11}$ ) sind aufgebaut aus

25

$a_{111}$ ) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55-98 Gew.-%, eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest. Bevorzugte Acrylate sind solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere seien hier Ethylacrylat, tert.-, iso- und n-

30

Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat genannt, wovon die beiden letztgenannten ganz besonders bevorzugt werden.

Als vernetzend wirkende Monomere  $a_{112}$ ), die in Mengen von 0,1-5, vorzugsweise 0,25 bis 4 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf  $a_{11}$ ) eingesetzt werden, seien beispielhaft polyfunktionelle Monomere mit mindestens 2 olefinischen, nichtkonjugierten Doppelbindungen genannt, von denen Divinylbenzol, Dialkylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Trialkylisocyanurat, Tricyclocenylacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat namentlich  
35  
40 genannt seien. Besonders bevorzugt werden Tricyclocenylacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat.

Als weitere Monomere  $a_{113}$ ) können bis zu 49,9, vorzugsweise 5 bis 45 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% und  $a_{111}$ ) copolymerisierbare  
45 Monomere aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1-8 C-Atomen im Alkylrest (z.B. Vinylmethylether, Vinylpropylether, Vinylethylether), Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril

## 3

und/oder Methacrylnitril bei der Herstellung von  $a_{11}$ ) verwendet werden.

Durch Verwendung solcher Comonomere läßt sich das Eigenschafts-  
5 profil der Polymerisate  $a_{11}$ ) z.B. hinsichtlich Vernetzungsgrad steuern, was in manchen Fällen wünschenswert sein kann.

Verfahren zur Herstellung von Polymeren  $a_{11}$ ) sind dem Fachmann bekannt, und in der Literatur beschrieben, z.B. in der DE-PS 1  
10 260 135. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

15

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, daß der Latex des Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel  $d_{50}$ ) im Bereich  
20 von etwa 50 bis 700, insbesondere von 100 bis 600 nm aufweist. Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

25

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

30

Falls die Pfropfgrundlage der Komponente A ausschließlich aus  $a_{11}$ ) besteht, liegt die mittlere Teilchengröße von  $a_{11}$ ) unter 150 nm, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 140 nm, besonders bevorzugt 50 bis 120 nm.

35

Neben den Polymerisaten  $a_{11}$ ) können die Pfropfmischpolymerisate A) noch Butadienpolymerisate  $a_{12}$ ) als zweite Pfropfgrundlage enthalten. Bei den Polymerisaten  $a_{12}$ ) handelt es sich um Butadiencopolymerisate, die neben 60 bis 100, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-% Butadien noch zu zu 40, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% weiterer  
40 copolymerisierbarer Monomere enthalten können. Als solche sind die unter  $a_{111}$ ) vorstehend beschriebenen Alkylacrylate als auch die Monomeren  $a_{113}$ ) geeignet; wegen detaillierter Ausführungen sei auf die dortige Beschreibung verwiesen.

45

4

Der Anteil der Pfropfgrundlage  $a_{11}$ ) ggf. mit  $a_{12}$ ) am Pfropf-polymerisat A) beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A).

- 5 Auf die Pfropfgrundlage  $a_{11}$ ) und ggf.  $a_{12}$ ) ist eine Pfropfhülle  $a_2$ ) aufgefropft, die durch Copolymerisation von

- $a_{21}$ ) 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise  
10 Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



- wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder Halogen und  $R^1$  Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen  
20 oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

- $a_{22}$ ) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% polaren copolymerisierbaren Monomeren Acrylnitril,  
25 Methacrylnitril, Ester der Meth(acrylsäure) mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1-8 C-Atomen im Alkylrest oder deren Mischungen

- 30 erhalten wird.

- Falls die Pfropfgrundlage der Komponente A ausschließlich aus  $a_{11}$ ) besteht, liegt die mittlere Teilchengröße von  $a_{11}$ ) unter 150 nm, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 140 nm, besonders bevorzugt 50  
35 bis 120 nm.

- Die Pfropfhülle  $a_{22}$ ) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

- 40 Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z.B. in der DE-PS 1 260 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357, DE-OS 31 49 358 und der DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

- 45

## 5

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol und Acrylnitril.

- 5 Das Pfropfmischpolymerisat ( $a_1 + a_2$ ) weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von vorzugsweise 50 bis 1000 nm, insbesondere von 100 bis 700 nm ( $d_{50}$ -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren  $b_1$ ) und bei der Pfropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchen-
- 10 größen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938, beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z.B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.
- 15 den.

- In einigen Fällen haben sich auch Mischungen aus mehreren Acrylester-Polymerisaten bewährt, die unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen. Entsprechende Produkte sind in der DE-OS 28 26 925 und
- 20 dem US-Patent 5,196,480 beschrieben, auf die hier wegen näherer Details verwiesen sei.

- Demzufolge werden als bevorzugte Mischungen von Acrylesterpolymerisaten solche eingesetzt, in denen ein erstes Polymer eine
- 25 Teilchengröße  $d_{50}$  im Bereich von 50 bis 150 nm und ein zweites Polymer eine Teilchengröße von 200 bis 700 nm aufweist, wie sie in der bereits erwähnten US-PS 5,196,480 beschrieben werden.

- Gemäß einer weiteren bevorzugten Verwendung werden Mischungen aus
- 30 Polymeren  $a_{11}$ ) (wie sie in der DE-AS 11 64 080, der DE-PS 19 11 882 und der DE-OS 31 49 358 beschrieben werden) und Polymeren  $a_{12}$  eingesetzt, wobei die Polymeren im allgemeinen  $a_{12}$ ) eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 50 bis 1000, vorzugsweise von 100 bis 700 nm aufweisen.

- 35 Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate  $a_{11}$ ) angeführt:

- $a_2/1$ : 60 Gew.-% Pfropfgrundlage  $a_{21}$ ) aus
- 40  $a_{211}$ ) 98 Gew.-% n-Butylacrylat und  
 $a_{212}$ ) 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und  
40 Gew.-% Pfropfhülle  $a_{22}$ ) aus  
 $a_{221}$ ) 75 Gew.-% Styrol und  
 $a_{222}$ ) 25 Gew.-% Acrylnitril
- 45  $a_2/2$ : Pfropfgrundlage wie bei  $a_2/1$  mit 5 Gew.-% einer Pfropfhülle aus

## 6

- a<sub>221</sub>) 12,5 Gew.-% Styrol (1. Pfropfstufe) und  
40 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus  
a<sub>221</sub>) 75 Gew.-% Styrol und  
a<sub>222</sub>) 25 Gew.-% Acrylnitril

## 5

a<sub>3/2</sub>: Pfropfgrundlage wie bei a<sub>2/1</sub> mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1.

10 Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 30 bis 99, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% eines Copolymerisats aus

b<sub>1</sub>) 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

15

b<sub>2</sub>) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% der für a<sub>22</sub>) beschriebenen Monomeren.

20 Derartige Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50.000 bis 500.000, insbesondere  
25 von 100.000 bis 250.000, was Viskositätszahlen im Bereich von 30 bis 130, vorzugsweise von 30 bis 100, entspricht (gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C).

Als Komponente C können bis zu 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%

30 übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten sein.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente, pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel, Weichmacher. Solche Zusatzstoffe werden in den  
35 üblichen wirksamen Mengen eingesetzt.

Die Stabilisatoren können den Massen in jedem Stadium der Herstellung der thermoplastischen Massen zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die Stabilisatoren zu einem frühen Zeitpunkt zugesetzt, um zu verhindern, daß die Zersetzung bereits beginnt, bevor die Masse geschützt werden kann. Solche Stabilisatoren müssen mit der Masse verträglich sein.

45



Zu den Oxidationsverzögerern und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, gehören diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, wie Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chlorid, Bromid oder Jodid. Ferner sind geeignete Stabilisatoren sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppe um Kombinationen derselben in Konzentrationen bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung.

Als Stabilisatoren kann man ebenfalls diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, in Mengen bis zu 2,0 Gew.-% auf die Mischung verwenden.

Beispiele für Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone HALS-Stabilisatoren und dergleichen, wie sie unter den Handelsnamen Topanol<sup>®</sup> und Irganox<sup>®</sup> und Tinuvin<sup>®</sup> kommerziell erhältlich sind.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel, die z.B. in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide.

Eine weiterer möglicher Zusatzstoff sind Siliconöle, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%.

Ferner können zugesetzt werden organische Farbstoffe, wie Nigrosin, Pigmente, z.B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfid-selenid, Phthalocyanine Ultramarinblau oder Ruß.

Erfindungsgemäß werden die vorstehend beschriebenen Formmassen zur Herstellung von Formteilen verwendet, die in Kontakt mit teilhalogenierten FCKW (sog. HFCKW) kommen. Zwei bekannte Vertreter dieser Substanzklasse sind 1,1-Dichlor-1-fluor-ethan (HFCKW 141 b) und 1,1-Dichlor-2,2,2-Trifluorethan (HFCKW 123).

Die Herstellung der Formteile bzw. Formkörper kann nach dem Fachmann an sich bekannten und in der Literatur beschriebenen Verfahren wie Extrusion, Spritzguß, Blasformen und Thermoformen erfolgen, um nur einige zu nennen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formteile zeichnen sich durch eine gute Spannungsrißbeständigkeit und eine gute Auslösebeständigkeit gegen HFCKW neben einer guten Verarbeitbarkeit aus und

## 8

eignen sich daher für alle Anwendungen in Kontakt mit HFCKW, insbesondere zur Herstellung Innenbehälter in Kühlgeräten.

## Beispiele

## 5

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

A<sub>1</sub>: Pffropfpolymerisat aus

- 60 Gew.-% einer Pffropfgrundlage aus
- 10 98 Gew.-% n-Butylacrylat und
- 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat
- und
- 40 Gew.-% einer Pffropfhülle aus einem Copolymeren
- aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril
- 15 und einem mittleren Teilchendurchmesser d<sub>50</sub> von 100 nm

A<sub>2</sub>: Pffropfmischpolymerisat aus

- 70 Gew.-% einer Pffropfgrundlage wie bei A<sub>1</sub>
- und
- 20 30 Gew.-% einer Pffropfhülle aus
- 70 Gew.-% Styrol und
- 30 Gew.-% Acrylnitril
- mit einem mittleren Teilchendurchmesser d<sub>50</sub> von 250-350 nm

25 A<sub>3</sub>: Pffropfmischpolymerisat aus

- 60 Gew.-% einer Pffropfgrundlage wie bei A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub>,
- 13 Gew.-% einer ersten Pffropfhülle aus Styrol und
- 27 Gew.-% einer zweiten Pffropfhülle aus einem Copolymeren
- aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril
- 30 mit einem mittleren Teilchendurchmesser d<sub>50</sub> von 500 nm

A<sub>4</sub>: Pffropfmischpolymerisat aus

- 75 Gew.-% einer Pffropfgrundlage aus
- 57,9 Gew.-% n-Butylacrylat
- 35 38,6 Gew.-% Butadien
- 3,5 Gew.-% Vinylmethylether und
- 25 Gew.-% einer Pffropfhülle aus einem Copolymeren aus
- 70 Gew.-% Styrol und 30 Gew.-% Acrylnitril

40 A<sub>5</sub>: Pffropfmischpolymerisat aus

- 62 Gew.-% einer Pffropfgrundlage aus Butadien
- und
- 38 Gew.-% einer Pffropfhülle aus 70 Gew.-% Styrol und
- 30 Gew.-% Acrylnitril

45

## 9

- A<sub>6</sub>: Pfropfmischpolymerisat mit 62 Gew.-% einer Pfropfgrundlage wie bei A<sub>5</sub>,  
13 Gew.-% einer ersten Pfropfhülle aus Styrol und  
25 Gew.-% einer zweiten Pfropfhülle aus 70 Gew.-% Styrol und  
5 30 Gew.-% Acrylnitril
- B<sub>1</sub>: Copolymerisat aus 65 Gew.-% Styrol und 35 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl (VZ), gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C, von 80 ml/g  
10
- B<sub>2</sub>: Copolymerisat mit einer Zusammensetzung wie B<sub>1</sub>, aber einer Viskositätszahl von 60 ml/g
- C<sub>1</sub>: Diisodecylphthalat (Palatinol®Z der BASF Aktiengesellschaft)  
15
- C<sub>2</sub>: 1,1,3-Tri(2'-methyl-4'-hydroxin-5'-tert.butylphenyl)butan (Topanol® CA der ICI)
- C<sub>3</sub>:  $\beta,\beta$ -Thiodipropionsäuredilaurylester (Irganox® PS 800 der  
20 Ciba-Geigy AG)
- C<sub>4</sub>: n-Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxi-phenyl)propan (Irganox® 1076 der Ciba-Geigy AG)
- 25 Die Komponenten A, B und C wurden in den in der Tabelle angegebenen Mengen auf einen Extruder vermischt, extrudiert und granuliert. Aus dem Granulat wurden für die Bestimmung der Spannungsrißbeständigkeit bzw. des Anlöseverhaltens Prüfkörper bzw. Platten gepreßt bzw. durch Spritzguß hergestellt.
- 30 Zur Bestimmung der Spannungsrißbeständigkeit der Produkte gegen H-FCKW 123 wird der sog. Steinle-Test herangezogen. Zur Durchführung des Tests werden gepreßte bzw. gespritzte Schulterstäbe über einen Biegeradius von 170 mm gespannt und in einer H-FCKW  
35 123-Atmosphäre bei 0,5 bar 10 min und 50 min gelagert. Anschließend wird sofort ein Zugversuch nach DIN 53 455 durchgeführt. Die eventuell auftretende Bildung von Spannungsrisen im Material äußert sich in einem starken Abfall der Reißdehnung. Die entsprechenden Werte sind der Tabelle zu entnehmen.
- 40 Um die Anlösebeständigkeit der Materialien zu prüfen, wurde ein spezieller Test entwickelt. Als Prüfkörper werden gepreßte Platten mit einer Dicke von ca. 0,5 mm verwendet. Diese werden mit einer 2 mm dicken Zwischenlage aus Polyethylen auf einer Metall-  
45 platte befestigt. Die Anordnung wird mit der Prüfplatte nach unten auf ein Gefäß, das mit dem Treibmittel (HFCKW) gefüllt ist, gelegt. Auf der Metallplatte befindet sich Trockeneis, so daß die

10

aufsteigenden H-FCKW 123-Dämpfe an der Kunststoffplatte kondensieren. Die Zwischenlage aus Polyethylen verhindert, daß hinter dem Prüfkörper eine Diffusionssperre vorhanden ist.

- 5 Nach dem Einwirken von 1 h, werden aus der Kunststoffplatte Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 2,7 cm herausgestanzt, 10 min belüftet und danach gewogen. Durch die Belüftungszeit wird gewährleistet, daß auf der Platte befindlichen Treibmittel abdampfen kann. Die Platten werden 24 h bei 40°C getrocknet und dann
- 10 nochmals gewogen. Durch Differenzbildung erhält man die Menge an aufgenommenem Treibmittel.

Die Blisterbildung wurde visuell beurteilt.

- 15 Die Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

Bsp.	Zusammensetzung A (Gew.-Tl.) B (Gew.-Tl.) (Gew.-Tl.)		Abfall Reißdehnung [in % gg. Ausgangswert]	Gewichtsaufnahme [Gew.-%]	Blisterbildung (visuell)
1	42 A <sub>1</sub>	58 B <sub>1</sub>	0	11	keine
2V <sup>1)</sup>	47 A <sub>3</sub>	53 B <sub>1</sub>	0	22	keine
3	17,5 A <sub>1</sub> 15,8 A <sub>5</sub>	36,05 B <sub>1</sub> 30,65 B <sub>2</sub>	0	5	keine
4	17,5 A <sub>1</sub> 15,8 A <sub>5</sub>	66,7 B <sub>1</sub>	0	3	keine
5	30 A <sub>4</sub>	70 B <sub>1</sub>	0	4	keine
6V <sup>1)</sup>	28 A <sub>5</sub>	72 B <sub>1</sub>	73-100	1	keine
7	17,5 A <sub>1</sub> 15,8 A <sub>6</sub>	66,7 B <sub>1</sub>	0	3	keine
8V <sup>1)</sup>	Polystyrol*		45	65	stark

1 = Vergleichsbeispiel \* = handelsübliches spannungsrißbeständiges Polystyrol

## Patentansprüche

1. Verwendung von Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
- 5
- A) 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Pffropfmischpolymerisats, aufgebaut aus
- 10
- a<sub>1</sub>) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf A) einer Pffropfgrundlage, aufgebaut aus
- a<sub>11</sub>) einem zumindest teilweise vernetzten Acrylester-Polymerisat gebildet aus
- 15
- a<sub>111</sub>) 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf a<sub>11</sub>), mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
- 20
- a<sub>112</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf a<sub>11</sub>), eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren und
- 25
- a<sub>113</sub>) 0 bis 49,9 Gew.-%, bezogen auf a<sub>11</sub>), eines weiteren mit a<sub>111</sub>) copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylemethacrylat
- 30
- oder Mischungen aus a<sub>11</sub>) mit
- a<sub>12</sub>) einem Butadienpolymerisat, aufgebaut aus
- 35
- a<sub>121</sub>) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf a<sub>12</sub>) Butadien und
- 40
- a<sub>122</sub>) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf a<sub>12</sub>) weiterer copolymerisierbarer Monomeren aus der Gruppe der Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkylacrylaten mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylgruppe, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Methylemethacrylat

45

## 13

a<sub>2</sub>) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A), einer auf das Pfropfmischpolymerisat aufgepfropften Hülle, aufgebaut aus

5

a<sub>21</sub>) 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf a<sub>21</sub>), eines vinylaromatischen Monomeren,

10

a<sub>22</sub>) 5-50 Gew.-% polaren, copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Maleinsäureanhydrid, (Meth)acrylamid und/oder Vinylalkylether mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,

15

B) 30 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eines Copolymerisats aus

b<sub>1</sub>) 50 bis 99 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren und

b<sub>2</sub>) 1 bis 50 Gew.-% Monomeren wie für a<sub>22</sub>) beschrieben,

20

und

C) 0 bis 20 Gew.-% übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel

25

zur Herstellung von Formkörpern, die in Kontakt mit teilhalogenierten FCKW (HFCKW) kommen mit der Maßgabe, daß die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel d<sub>50</sub>) der Komponente a<sub>11</sub>) weniger als 150 nm beträgt, wenn die Komponente A als Pfropfgrundlage nur a<sub>11</sub>) enthält..

30

2. Verwendung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Innenbehältern in Kühlgeräten.

35

40

45

14

Verwendung von Formmassen zur Herstellung von Formteilen mit guter Beständigkeit gegen teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe

5

Zusammenfassung

Verwendung von Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, die in Kontakt mit teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen kommen.

10

15

20

25

30

35

40

45



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/01535A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08L51/04 C08L55/02 C08L25/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 483 832 (MONSANTO KASEI CO.) 6 May 1992 see page 28, line 52 - page 29, line 15; claims; examples; tables ---	1,2
X	DATABASE WPI Week 9310 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-080445 'freon resistant thermoplastic resins for mfg. refrigerators...' & JP,A,05 025 227 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD) , 2 February 1993 cited in the application see abstract -----	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 1995

Date of mailing of the international search report

30. 08. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 95/01535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-483832	06-05-92	JP-A- 4170460	18-06-92
		AU-B- 636254	22-04-93
		AU-A- 8685591	07-05-92
		US-A- 5229457	20-07-93
<hr/>			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen

PCT/EP 95/01535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08L51/04 C08L55/02 C08L25/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 483 832 (MONSANTO KASEI CO.) 6.Mai 1992 siehe Seite 28, Zeile 52 - Seite 29, Zeile 15; Ansprüche; Beispiele; Tabellen ---	1,2
X	DATABASE WPI Week 9310 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-080445 'freon resistant thermoplastic resins for mfg. refrigerators...' & JP,A,05 025 227 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD) , 2.Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -----	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juli 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30. 08. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatic : Aktenzeichen

PCT/EP 95/01535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-483832	06-05-92	JP-A- 4170460	18-06-92
		AU-B- 636254	22-04-93
		AU-A- 8685591	07-05-92
		US-A- 5229457	20-07-93
-----			

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)